

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-514268

(P2001-514268A)

(43) 公表日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 B 37/06		C 0 8 B 37/06	4 C 0 9 0
D 2 1 C 3/04		D 2 1 C 3/04	4 L 0 5 5
D 2 1 H 11/12		D 2 1 H 11/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-507709 (P2000-507709)	(71) 出願人	ソーカー オイ フィンランド, エフ アイ エヌ-02150 エスボー, ケイラランタ 9
(86) (22) 出願日	平成10年8月26日 (1998.8.26)	(72) 発明者	ジュハニ クウシスト フィンランド, エフ アイ エヌ-30100 フォルツサ, ペコランライティ 6 ビー 3
(85) 翻訳文提出日	平成12年2月24日 (2000.2.24)	(72) 発明者	イルマ クリスティナ リンドクピスト フィンランド, エフ アイ エヌ-02460 カントピク, ニイティボルク 18
(86) 国際出願番号	P C T / F I 9 8 / 0 0 6 6 6	(74) 代理人	弁理士 尊 経夫 (外3名)
(87) 国際公開番号	W O 9 9 / 1 0 3 8 4		
(87) 国際公開日	平成11年3月4日 (1999.3.4)		
(31) 優先権主張番号	9 7 3 5 0 1		
(32) 優先日	平成9年8月26日 (1997.8.26)		
(33) 優先権主張国	フィンランド (F I)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペクチンおよび関連化合物の製造に使用される原料、ならびにその製造方法

(57) 【要約】

ペクチンおよび関連化合物の製造に使用するための原料、ならびにその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、ペクチンおよび関連化合物の製造に使用するための原料；圧縮された該原料；生命工学的な前処理を施された、安定化されたサトウダイコンパルプに関する。本発明に従って、pHを3.5ないし4.5（好ましくは3.9ないし4.3）の値まで低下させること、そして得られた該酸性パルプを気密下に、すなわち実質的に酸素が存在しない条件下に貯蔵することにより、新鮮な、圧縮されたサトウダイコンパルプに前処理を施すことにより、上記原料を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧縮され、そして生命工学的に前処理を施されて安定化されたサトウダイコンパルプとなっていることを特徴とする、ペクチンおよび関連化合物の製造に使用するための原料。

【請求項2】 3.5ないし4.5（好ましくは3.9ないし4.3）のpHおよび20ないし27重量%の乾燥物質を有し、実質的に発酵性糖類を含まず、そして実質的に酸素が存在しない貯蔵容器に貯蔵されている請求項1記載の原料。

【請求項3】 pHを3.5ないし4.5（好ましくは3.9ないし4.3）の値まで低下させること、および該酸性パルプを実質的に酸素が存在しない条件下に貯蔵することにより、新鮮な、圧縮されたサトウダイコンパルプに前処理を施すことを特徴とする、ペクチンおよび関連化合物の製造に使用するための原料を製造する方法。

【請求項4】 パルプのpHを3.5ないし4.5（好ましくは約4）まで低下させることにより糖が抽出された新鮮なサトウダイコンパルプに前処理を施し、そして誘導された生命工学的反応により酸素および遊離糖類を除去するために該酸性パルプを気密に貯蔵し、それから該パルプを気密で実質的に酸素の存在しない条件下に貯蔵することを特徴とする、ペクチンおよび関連化合物の製造において生命工学的に前処理を施されたサトウダイコンパルプを利用する方法。

【請求項5】 石灰またはアルミニウムを添加せずに圧縮されたパルプを使用することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 適当な酸または酸混合物と、圧縮されたパルプを混合することによりpHを低下させることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 約60℃、好ましくは50ないし60℃の温度で、すなわち好ましくは圧縮の直後に、上記酸または酸混合物をパルプ中に混入することを特徴とする請求項6記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、例えば既に糖が抽出されたサトウダイコンパルプからペクチンのような有機材料を製造するための改良方法に関する。本発明により、所望生成物の加水分解または抽出の前に生命工学的で温和な酸性、脱酸素条件下で、既に糖が抽出された上記サトウダイコンパルプに前処理を施す。生命工学的で新鮮なパルプに脱酸素、温和な酸性前処理を施し、そして該パルプを実質的に酸素の存在しない条件下で安定化させる。気密性の貯蔵容器で数ヶ月間安定である上記安定化パルプは、サトウダイコンペクチンおよび関連製品、例えばアラバン、アラビノース、ガラクトタンおよびフェルラ酸製造の原料として使用される。

【0002】従来技術の詳細

サトウダイコンヘミセルロースは、連結しているポリガラクトロン酸単位に関して骨格ポリマー鎖がラムノースおよびガラクトロン酸からなる領域を含むガラクトロン酸ポリマーをベースとする錯体ヒドロコロイドである。アラバンおよびガラクトタンポリマー鎖は、これらの毛髪状領域(hairy regions)においてラムノース単位に連結している。

ガラクトロン酸鎖は部分的にアセチル化およびメチル化される。キシロースおよびフェルラ酸単位は側鎖に存在する。温和な酸加水分解後、サトウダイコンパルプからペクチンを抽出することが可能である。ペクチンの組成は抽出条件に依存する。アルカリ加水分解後、いくつかのペクチン系物質、例えばアラバンを代わりに抽出することも可能である。ミカエル ウェイベル(Michael Weibel)による特許(米国特許第 5,008,254 号)には、高温における酸性条件(pH 4.5 以下)またはアルカリ条件(pH 9.0 以上)で加水分解を行う方法が記載されている。

WO 97/30215 号(ワング, E. (Wong, E.)等)は、紙または厚紙を製造するために発酵性サトウダイコンパルプの使用を開示している。ペクチンおよび関連化合物の製造は開示されていない。

サトウダイコンペクチンの製造に関する慣用の方法は、約 1.5 の pH におけ

る酸加水分解、続く中和、ろ過による精製、およびアルコールによるペクチンの沈殿によるものであった。マククリーリー(McCleary)等により、アルカリ石灰溶液を用いた抽出による、新鮮なサトウダイコンパルプからのアラバンの製造に関する改良方法が開示されている(米国特許第 5,250,306 号)。シュイヴェク(Schiweck)等はサトウダイコンアラバンまたはサトウダイコンパルプからアルカリ条件下でL-アラビノースを製造した(米国特許第 4,816,078 号)。

ペクチンの原料は新鮮なパルプ、または乾燥されたパルプのいずれかであった。新鮮なパルプはサトウダイコン収穫期の短期間のみ入手可能である。従って、従来乾燥パルプが通常使用されていた。

【0003】

本発明の利点

ペクチンの製造に新鮮なパルプを使用することは、その入手の可能性が限定されていることから経済的に適当ではない。一方、パルプを乾燥させた場合、反応が発色の誘因、該パルプから得られる生成物の低品質性、およびペクチン収量の減少を生じさせる。実際に、サトウダイコンペクチンの適当な原料は見出されておらず、従って、この優れた植物性ヒドロコロイドの製造および使用は非常に希少であった。

今、糖類が除去され、そして酸性、脱酸素条件下で生命工学的に前処理を施された非乾燥サトウダイコンパルプが、貯蔵において安定であり、年間を通して入手可能な原料からの所望の生成物の収量を増加させるという改良を方法全体にもたらすことが発見された。前処理において、糖が除去された上記パルプ中に、なお存在する遊離の糖類は有機酸へと酸化されて酸素が除去されるが、ペクチン系物質は影響を受けない。気密な貯蔵容器中で光を遮断することにより、すなわち実質的に酸素の存在しない条件下において、処理されたパルプは数ヶ月間安定なままである。この安定なパルプは、サトウダイコンペクチンおよび関連化合物、例えばアラバン、ガラクトン、L-アラビノース、フェラル酸、L-ラムノースなどの製造における優れた原料である。

【0004】

本発明の詳細

糖が抽出され、その乾燥物質含有量が約20ないし25重量%である、新鮮な、圧縮されたサトウダイコンパルプに、そのpHを約4まで減少させることにより、好ましくは該パルプを適当な酸溶液と混合することにより、前処理を施す。有機酸、例えばギ酸、乳酸、酢酸および／またはそれらの混合物が効果的であり、また簡易に使用できる。市販で入手可能な酸混合物には、例えばギ酸およびリグノスルホネートからなる“エンシマックス(Ensimax)”、ならびに主にギ酸からなるシラゲ(Silage) (エー アイ ブイ(AIV)) 酸が含まれる。酸の選択は、その価格および前処理条件に依存する。ギ酸のように非常に揮発性の酸は、適当な保護がないまま使用された場合には刺激を起こし得る。圧縮されたパルプの石灰含有量は好ましくは低く、すなわちサトウダイコンパルプ (コセット(cossette)) に石灰またはアルミニウムは、糖 (ショ糖) 分離工程の最終段階において圧縮を容易にするために添加されない。圧縮後、パルプの温度は約60℃であり、そして好ましくは前処理はパルプが冷えきる前、圧縮直後に行なわれる。

約4のpHを有する前処理を施されたパルプを好ましくは気密性貯蔵容器に詰め、そして安定化させる。気密性貯蔵容器とは、例えばプラスチックバッグまたはポリエチレン製チューブ、あるいはフラットサイロとして知られているものであってよい。このような保護は、処理されたパルプに光および空気(酸素)が接近することを防止する。新鮮なパルプ中に存在する乳酸菌の酵素活性は、安定化の間に遊離糖類の酸化を引き起こす。有機酸、主に乳酸が形成される。酸形成を伴う上記脱酸素反応は、結果として材料から酸素および遊離糖類を除去し、そしてパルプの更なる発酵を防止する。得られたパルプは、好ましくは3.5ないし4.5 (最も好ましくは3.9ないし4.3) のpHおよび20ないし27重量%の乾燥物質を有するものであり、低温度で気密化に貯蔵され、少なくとも一年間安定である。概念“気密”とは、パルプを例えば50ないし200m³の体積を有するプラスチックバックまたはチューブ、あるいはシールされたフラットサイロにおいて貯蔵することをいう。

上記安定化パルプは、好ましくは石灰またはアルミニウムの添加なしに圧縮されたパルプから製造される。安定化パルプの組成は、pH約4において、代表的には：セルロースおよびリグニンが約30重量%、ヘミセルロースが約70重量

%であり、その三分の一がペクチンである。この原料は年間を通して入手可能であり、その製造の費用は低く、そして貯蔵は簡単である。低分子量の糖類、ショ糖またはブドウ糖が含まれないので、上記原料の組成が有利である。

【0005】

実施例

実施例1. ペクチンの製造

石灰が添加されておらず、乾燥物質含有量が約22%である、新鮮な、圧縮されたパルプを市販の酸混合物“エンシマックス(Ensimax)”(製造元:ケミラ オイ(Kemira Oy), フィンランド)に、圧縮されたパルプ1トン当たり酸混合物4リットルの割合で、接触させた。上記酸混合物は、30重量%のギ酸(85%)、20重量%の酢酸(80%)および50重量%のリグノスルホネート(37%)を含むものである。混合の間、パルプの温度を50ないし60℃とし、スクリー混合機中で約1分間混合した。上記混合物を0.25mmポリエチレンフィルム製の気密性プラスチックバッグに詰めた。上記フィルムの内部表面は黒色で外部表面は白色であり、光および酸素に対するパルプの効果的な保護を提供するものである。上記パルプを屋外で冷却して安定化し、そして上記バッグを屋外貯蔵所で貯蔵した。

約6ヶ月間貯蔵された、処理を施されたパルプをサトウダイコンペクチンの原料として使用した。パルプの組成は以下の通りであった:乾燥物質 25重量%、エンシマックス(Ensimax) 0.4重量%、遊離糖類 1重量%以下。最初に、pH1.5、温度70℃で酸加水分解を行った。加水分解生成物を炭酸ナトリウムでpH3まで中和し、傾斜遠心分離機により不溶性パルプから上記溶液を分離し、ろ過助剤の存在下でプリコートろ過として知られた方法により、ろ過を行った。60℃以下での蒸発により、ろ過溶液を濃縮し、乾燥物質含有量を9重量%とした。イソプロパノールの添加により上記濃縮溶液からペクチンを沈殿させたため、上記溶液には75重量%のイソプロパノールが含まれた。沈殿したペクチンを60%イソプロパノール溶液により洗浄し、遠心分離により分離し、そして空気気流中50℃で乾燥させた。パルプ乾燥物質由来ペクチンの収率は15重量%であった。

【0006】

実施例2. アラバンの製造

実施例1に従って、新鮮な、圧縮されたパルプに前処理を施し、そして8ヶ月後、該前処理された安定化パルプを貯蔵容器から取り出した。上記パルプをpH 12、温度95℃で、石灰乳の添加により加水分解した。加水分解生成物を二酸化炭素により中和し、そして圧縮ろ過により上記溶液からパルプを分離した。濃縮後、ろ液中のアラバンを塩および他の物質から、ポリスチレンジビニルベンゼン分離樹脂を使用したクロマトグラフィーにより分離した。アラバンフラクションを濃縮し、そして乾燥させた。粗アラバンの収率は20重量%であった。

【0007】

実施例3. L-アラビノースの製造

実施例1に従って、新鮮な、圧縮されたパルプに前処理を施し、そして7ヶ月後、該安定化パルプを貯蔵容器から取り出した。実施例2に従って、上記パルプを石灰乳により加水分解し、中和し、そしてろ過した。次いで上記溶液を蒸発により濃縮し、そしてpH0.8までの硫酸の添加および90℃までの加熱により、アラバンを加水分解してL-アラビノースとした。加水分解された溶液を水酸化ナトリウムにより中和してpH6とし、そして中和において形成された硫酸塩沈殿物をろ過により除去した。ポリスチレンジビニルベンゼン分離樹脂Na型を使用したクロマトグラフィーによりアラビノースフラクションを分離した。カチオンおよびアニオン交換ならびに脱色樹脂（オプティポア(Optipore)）によりアラビノース溶液を更に精製し、そして蒸発させることによりL-アラビノースを結晶化させた。遠心分離により上記結晶を母液から分離した。パルプ乾燥物質由来L-アラビノースの収率は約15重量%であった。

【0008】

実施例4. アラバンおよびアラビノースの製造

実施例1に従って、新鮮な、圧縮されたパルプに処理を施し、イソプロパノールによりペクチンを沈殿させた。ろ液およびペクチンの製造において生じた洗浄溶液に、遊離のL-アラビノースおよびアラビノガラクトン-多糖が残留した。蒸留により上記溶液からイソプロパノールを除去し、それから直接的に、または

L-アラビノース含有量を増加させるために行われるアラビノガラクタンポリマーの酸加水分解の後に、分離樹脂を用いてクロマトグラフィーによりL-アラビノースから上記多糖を分離した。実施例3におけるように単糖フラクションからL-アラビノースを結晶化し、そして実施例2におけるように加水分解されていないポリマーフラクションから精製および乾燥することによりアラバンを製造した。

【国際調査報告】

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 98/00666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08B 37/06, D21C 3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08B, D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WD 8403286 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE), 30 August 1984 (30.08.84) --	1-7
A	WD 9730215 A1 (ERIDANIA BEGHIN-SAY), 21 August 1997 (21.08.97) --	1-7
A	STN International, File CAPLUS, CAPLUS accession no. 1983:33388, Prikryl, Jaroslav et al: "Use of preservatives in agriculture. III. Use of silko in the preservation of green forage and sugar beet pulp"; & Agrochemia (Bratislava) (1982), 22(10), 297-9 --	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 1998

Date of mailing of the international search report

02-12-1998

 Name and mailing address of the ISA/
 Swedish Patent Office
 Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM
 Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

 Carolina Gómez Lagerlöf
 Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 98/00666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STN International, File CAPLUS, CAPLUS accession no. 1980:109374, Gerbut, A. Ya. et al: "Characteristics of storage of highly pressed beet pulp"; & Sakh. Prom-st. (1980), (1), 30-3 -- -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

03/11/98

International application No.

PCT/FI 98/00666

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO	8403286	A1	30/08/84	CH	653690 A,B	15/01/86
				EP	0139658 A	08/05/85
WO	9730215	A1	21/08/97	AU	1728097 A	02/09/97
				AU	7499996 A	22/08/97
				FR	2744735 A,B	14/08/97
				NO	983695 A	12/08/98

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ジュハニ アンティラ

フィンランド, エフ アイ エヌ-02140

エスポー, ジャスケンティ 3 ビー

Fターム(参考) 4C090 AA04 AA07 BA50 BB21 BB32

BB52 BC10 CA47

4L055 AA05 BB26 BB30 EA20 EA25

EA31 FA30